



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑩ DE 41 05 742 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 41 05 742.2
㉑ Anmeldetag: 23. 2. 91
㉒ Offenlegungstag: 27. 8. 92

㉓ Int. Cl.⁵:
C 07 C 43/225
C 07 C 25/24
C 09 K 19/06
G 09 F 9/35
G 02 F 1/13
C 07 D 319/06
C 07 D 213/24
C 07 D 239/24
// C09K 19/18,19/30,
19/34,19/20,19/58,
C07D 521/00,401/10,
401/12,405/10,405/12

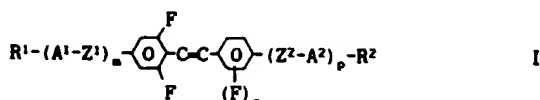
DE 41 05 742 A 1

㉔ Anmelder:
Merck Patent GmbH, 6100 Darmstadt, DE

㉕ Erfinder:
Reiffenrath, Volker, 6101 Roßdorf, DE; Plach,
Herbert, Dr., 6100 Darmstadt, DE

㉖ 2,6-Difluortolane

㉗ Die Erfindung betrifft 2,6-Difluortolane der Formel I,

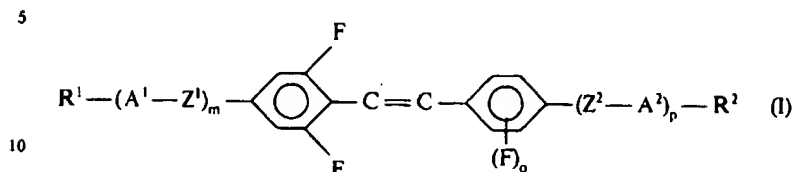


wobei R¹, R², A¹, A², Z¹, Z², m, o und p die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen, sowie deren Verwendung als Komponenten flüssigkristalliner Medien für elektrooptische Anzeigen, sowie flüssigkristalline Medien, welche Verbindungen mit einem 2,6-Difluortolan-4,4'-diyl Strukturelement enthalten.

DE 41 05 742 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft 2,6-Difluortolane der Formel I



wobei

R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander Alkyl- oder Alkenyl mit jeweils bis zu 18 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{CO}-$ ersetzt sein können, einer der Reste R^1 und R^2 auch F, Cl, CN, CF_3 , OCF_3 oder OCF_2H ,

A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander 1,4-Cyclohexylen, 1,4-Phenylen, 2- oder 3-Fluor-1,4-phenylen, 2,3-Difluor-1,4-phenylen, 2,6-Difluorphenylen, 3,5-Difluorphenylen, Dioxan-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder Pyrimidin-2,5-diyl,

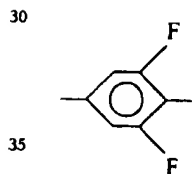
Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{C}=\text{C}-$ oder eine Einfachbindung,

m und p jeweils 0, 1 oder 2

0, 1 oder 2 bedeuten.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung dieser Tolane als Komponenten flüssigkristalliner Medien für elektrooptische Anzeigeelemente, insbesondere für solche basierend auf dem Prinzip der verdrehten nematischen Zelle (twisted nematic cell TNC).

Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden Phe eine unsubstituierte 1,4-Phenylengruppe, PheF eine ein- oder zweifach substituierte 1,4-Phenylengruppe, PhFF bedeutet



Cyc eine trans-1,4-Cyclohexylengruppe, Dio eine 1,3-Dioxan-2,5-diylgruppe, Pyd eine Pyridin-2,5-diylgruppe und Pyr eine Pyrimidin-2,5-diylgruppe.

Die Verbindungen der Formel I können als Komponenten flüssigkristalliner Medien verwendet werden, vorzugsweise für Displays, die auf dem Prinzip der verdrehten Zelle, insbesondere der höherverdrehten Zellen wie STN, SBE oder OMI dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen, dem Effekt der dynamischen Streuung beruhen oder den Aktiv-Matrix-Displays, wie z. B. TFT-Anzeigen.

Verbindungen der Formel I sind vorzugsweise auch geeignet für die Verwendung als Komponenten in flüssigkristallinen Phasen für STN-Displays.

Ähnliche Verbindungen sind bekannt aus GB 21 55 465 A, FR 22 34 261 oder DE-OS 37 11 306.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Phasen geeignet sind. Diese Aufgabe wurde durch die Bereitstellung der Verbindungen der Formel I gelöst.

Es wurde gefunden, daß die Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Medien vorzüglich geeignet sind. Insbesondere sind mit ihrer Hilfe stabile flüssigkristalline Medien mit relativ großer optischer Anisotropie und ausgeprägt positiver dielektrischer Anisotropie herstellbar. Daher sind die Substanzen der Formel I bevorzugt für die Verwendung in Mischungen für STN-Effekte geeignet.

Für die technische Anwendung in elektrooptischen Anzeigeelementen werden FK-Phasen benötigt, die einer Vielzahl von Anforderungen genügen müssen. Besonders wichtig sind hier die chemische Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit, Luft und physikalischen Einflüssen wie Wärme, Strahlung im infraroten, sichtbaren und ultravioletten Bereich und elektrische Gleich- und Wechselfelder. Ferner wird von technisch verwendbaren FK-Phasen eine flüssigkristalline Mesophase in einem geeigneten Temperaturbereich und eine niedrige Viskosität gefordert.

In keiner der bisher bekannten Reihen von Verbindungen mit flüssigkristalliner Mesophase gibt es eine Einzelverbindung, die allen diesen Erfordernissen entspricht. Es werden daher in der Regel Mischungen von zwei bis 25, vorzugsweise drei bis 18, Verbindungen hergestellt, um als FK-Phasen verwendbare Substanzen zu erhalten. Optimale Phasen konnten jedoch auf diese Weise nicht leicht hergestellt werden, da bisher keine Flüssigkristallmaterialien mit deutlich positiver dielektrischer Anisotropie, hoher optischer Anisotropie und ausreichender Langzeitstabilität zur Verfügung standen.

Es besteht somit noch ein größerer Bedarf an flüssigkristallinen Phasen mit günstigen Mesobereichen, hohen Werten für K_3/K_1 , hoher optischer Anisotropie Δn , positiver dielektrischer Anisotropie und hoher Langzeitstabilität.

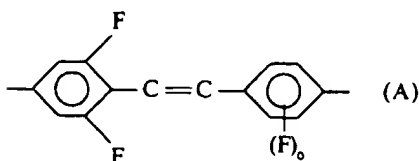
Überraschend zeigte sich, daß der Zusatz von Verbindungen der Formel I flüssigkristalline Phasen liefert, die alle oben genannten Kriterien hervorragend erfüllen.

Mit der Bereitstellung der Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung nematischer Gemische eignen, erheblich verbreitert.

Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie der Formel I eignen sich ferner als Zwischenprodukte zur Herstellung anderer Substanzen, die sich als Bestandteile flüssigkristalliner Phasen verwenden lassen.

Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie sehr stabil.

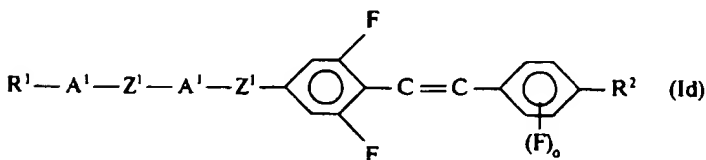
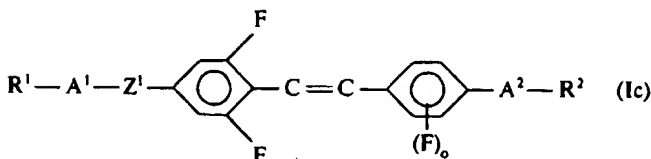
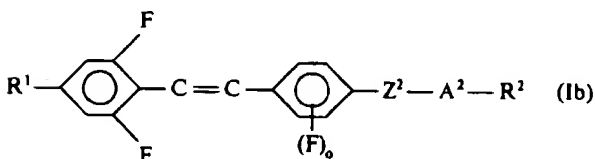
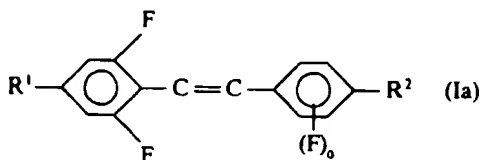
Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien und als Komponenten flüssigkristalliner Phasen für elektrooptische Anzeigeelemente, insbesondere STN-Anzeigeelemente. Weiterhin sind Gegenstand der Erfindung flüssigkristalline Phasen sowie flüssigkristalline Phasen für elektrooptische Anzeigeelemente mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung, welche ein Strukturelement der Formel A

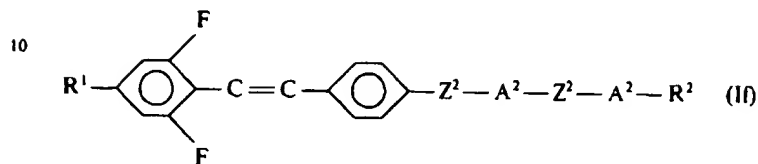
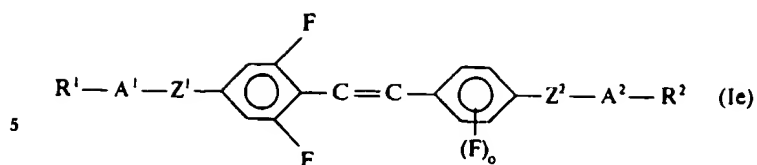


der Formel I sowie Flüssigkristall-Anzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, die derartige Phasen enthalten.

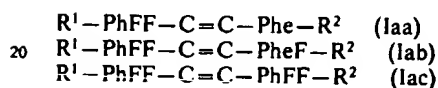
Vor- und nachstehend haben R¹, A¹, Z¹, m, Z², O, p und R² die angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist.

Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend Verbindungen der Teilformeln Ia (mit zwei Ringen), Ib und Ic (mit drei Ringen) und Id bis If (mit vier Ringen):



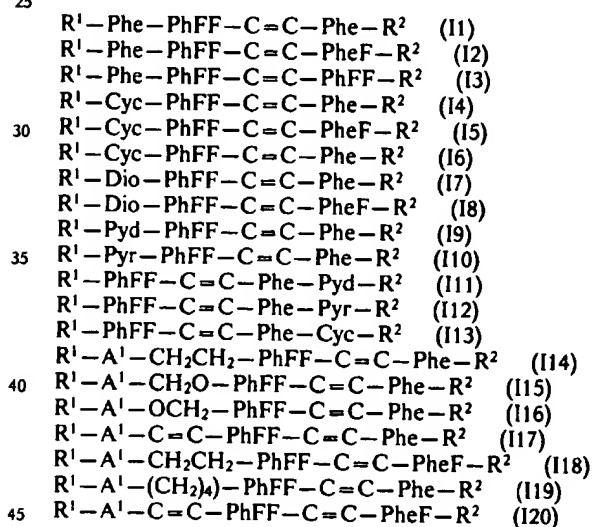


Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ia umfassen solche der Teilformeln Iaa bis Iac:



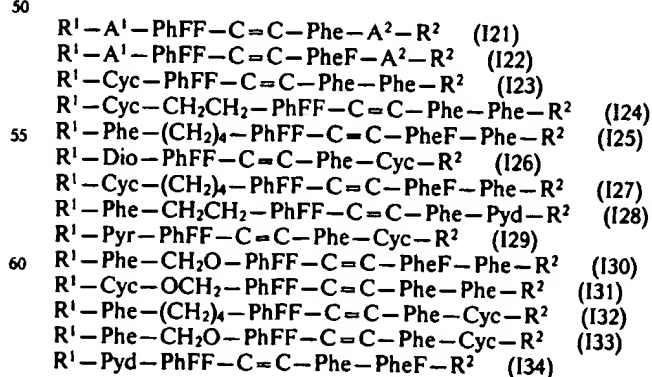
Darunter sind diejenigen der Formeln Iaa und Iab besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformeln Ib und Ic umfassen solche der Teilformeln I1 bis I20:



Darunter sind diejenigen der Formeln I1, I2, I4, I5, I9, I14, I18 und I20 besonders bevorzugt. Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Teilformel I4.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformeln Id, Ie und If umfassen solche der Teilformeln I21 bis I34:



In den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln bedeuten R^1 und R^2 vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder eine andere Oxaalkyl- oder Dioxaalkylgruppe. Ferner sind Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen einer der Reste R^1 und R^2 , insbesondere R^2 , Halogen, $-\text{CN}$, $-\text{OCF}_3$ oder $-\text{OCF}_2\text{H}$ ist.

A¹ und A² bedeuten vorzugsweise 1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Phenylen, das durch Fluor substituiert sein kann. Ferner bevorzugt haben A¹ und A² die Bedeutung von Pyd oder Dio.

Z¹ bedeutet vorzugsweise eine Einfachbindung oder eine —CH₂CH₂—Gruppe. Ferner bevorzugt ist —CO—O— oder —O—CO—.

m und p bedeuten unabhängig voneinander 0, 1 oder 2, wobei m vorzugsweise 0 oder 1 und p vorzugsweise 0 ist.

Falls R¹ und/oder R² Alkylreste bedeuten, in denen auch eine ("Alkoxy" bzw. "Oxaalkyl") oder zwei ("Alkoxyalkoxy" bzw. "Dioxaalkyl") nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O-Atome ersetzt sein können, so können sie geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise sind sie geradkettig, haben 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeuten demnach bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy, 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2-(= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, ferner Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecyloxy, Dodecoxy, Tridecoxy, Tetradecyloxy, Pentadecyloxy, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl, 1,3-Dioxabutyl (= Methoxymethoxy), 1,3-, 1,4- oder 2,4-Dioxapentyl, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 2,4-, 2,5- oder 3,5-Dioxaheptyl, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,5-, 3,6- oder 4,6-Dioxaheptyl.

Verbindungen der Formel I mit verzweigten Flügelgruppen R¹ oder R² können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl, (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, 2-Octyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy (= 2-Octyloxy), 2-Oxa-3-methylbutyl, 3-Oxa-4-methylpentyl, 4-Methylhexyl, 2-Nonyl, 2-Decyl, 2-Dodecyl, 6-Methyloctoxy, 6-Methyloctanoyloxy, 5-Methylheptyloxycarbonyl, 2-Methylbutyryloxy, 3-Methylvaleryoxy, 4-Methylhexanoyloxy, 2-Methyl-3-oxapentyl, 2-Methyl-3-oxaheptyl.

Bei Verbindungen mit verzweigten Flügelgruppen umfaßt Formel I sowohl die optischen Antipoden als auch Racemate sowie deren Gemische.

Unter den Verbindungen der Formel I und deren Unterformeln sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenen Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

Für m=p=0 sind von den Verbindungen der Formel I folgende Substanzen der Teilformeln Ia1—Ia20 besonders bevorzugt:

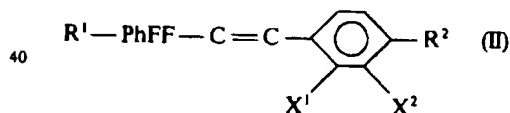
- Alkoxy—PhFF—C=C—Phe—Halogen (Ia1)
- Alkoxy—PhFF—C=C—Phe—OCF₃ (Ia2)
- Alkoxy—PhFF—C=C—Phe—CN (Ia3)
- Alkoxyalkoxy—PhFF—C=C—Phe—Alkyl (Ia4)
- Alkoxyalkoxy—PhFF—C=C—Phe—Halogen (Ia5)
- Alkoxy—PhFF—C=C—PheF—F (Ia6)
- Alkoxy—PhFF—C=C—PheF—CN (Ia7)
- Alkoxy—PhFF—C=C—Phe—CN (Ia8)
- Alkoxy—PhFF—C=C—PhFF—F (Ia9)
- Alkoxy—PhFF—C=C—PheFF—F (Ia10)
- Alkyl—PhFF—C=C—Phe—CN (Ia11)
- Alkyl—PhFF—C=C—Phe—Alkyl (Ia12)
- Alkoxy—PhFF—C=C—Phe—Alkyl (Ia13)
- Alkoxy—PhFF—C=C—Phe—Alkoxy (Ia14)
- Alkyl—PhFF—C=C—Phe—Halogen (Ia15)
- Alkyl—PhFF—C=C—Phe—OCF₃ (Ia16)
- Alkyl—PhFF—C=C—PheF—OCF₂H (Ia17)
- Alkyl—PhFF—C=C—PheF—OCF₃ (Ia18)
- Alkyl—PhFF—C=C—PhFF—OCF₃ (Ia19)
- Alkoxyalkoxy—PhFF—C=C—Phe—OCF₃ (Ia20)

Eine kleinere Gruppe von besonders bevorzugten Verbindungen der Formel I für m+n≠0 sind solche der Teilformeln Ic21—Ic44:

- Alkyl—Cyc—PhFF—C=C—Phe—Alkoxy (Ic21)
- Alkyl—Cyc—CH₂CH₂—PhFF—C=C—Phe—Alkyl (Ic22)
- Alkyl—Cyc—CH₂CH₂—PhFF—C=C—Phe—Alkoxy (Ic23)
- Alkyl—Phe—PhFF—C=C—Phe—Halogen (Ic24)
- Alkyl—Cyc—Phe—C=C—PheF—CN (Ic25)
- Alkyl—Cyc—PhFF—C=C—PheF—Alkoxy (Ic26)
- Alkyl—Phe—CH₂CH₂—PhFF—C=C—Phe—Alkyl (Ic27)
- Alkyl—Phe—CH₂CH₂—PhFF—C=C—Phe—Alkoxy (Ic28)
- Alkyl—Phe—CH₂CH₂—PhFF—C=C—Phe—Halogen (Ic29)
- Alkyl—Phe—CH₂CH₂—PhFF—C=C—PheF—Halogen (Ic30)
- Alkyl—Phe—PhFF—C=C—Phe—Alkoxy (Ic31)

- Alkoxy—Phe—PhFF—C=C—Phe—CN (Ic32)
 Alkyl—Cyc—COO—PhFF—C=C—Phe—Alkoxy (Ic33)
 Alkoxy—Phe—COO—PhFF—C=C—Phe—Halogen (Ic34)
 Alkyl—Dio—PhFF—C=C—Phe—Alkoxy (Ic35)
 5 Alkyl—Cyc—PhFF—C=C—Phe—Phe—Alkoxy (Ic36)
 Alkyl—Cyc—PhFF—C=C—PheF—Cyc—Alkyl (Ic37)
 Alkyl—Cyc—COO—PhFF—C=C—Phe—Phe—Alkoxy (Ic38)
 Alkoxy—Phe—PhFF—C=C—PheF—Phe—Alkyl (Ic39)
 Alkyl—Cyc—CH₂CH₂—PhFF—C=C—Phe—Phe—Alkyl (Ic40)
 10 Alkyl—Cyc—CH₂CH₂—PhFF—C=C—Phe—Cyc—Alkyl (Ic41)
 Alkyl—Phe—CH₂CH₂—PhFF—C=C—Phe—PheX—Halogen (Ic42)
 Alkyl—Phe—COO—PhFF—C=C—PhFF—Phe—CN (Ic43)
 Alkyl—Cyc—COO—PhFF—C=C—Phe—Cyc—Alkyl (Ic44)
- 15 Besonders bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I, worin einer der Reste R¹ und R², insbesondere R², CF₃, —OCF₃, —OCF₃H oder Halogen bedeutet. Halogen bedeutet in den Verbindungen der Formel I und den bevorzugten Teilformeln Fluor oder Chlor, vorzugsweise Fluor oder Halogen. Insbesondere bevorzugt sind dabei beispielsweise Verbindungen der Teilformeln Iga bis Igo:
- 20 Alkyl—Cyc—PhFF—C=C—Phe—CF₃ (Iga)
 Alkyl—Cyc—PhFF—C=C—Phe—OCF₃ (Igb)
 Alkyl—Phe—PhFF—C=C—Phe—CF₃ (Igc)
 Alkyl—Phe—PhFF—C=C—Phe—OCF₃ (Igd)
 Alkyl—Phe—PhFF—C=C—Phe—OCF₂H (Ige)
 25 Alkyl—Phe—CH₂CH₂—PhFF—C=C—Phe—CF₃ (Igf)
 Alkyl—Phe—CH₂CH₂—PhFF—C=C—Phe—OCF₃ (Igg)
 Alkyl—Phe—CH₂CH₂—PhFF—C=C—Phe—OCHF₃ (Igh)
 Alkyl—Phe—CH₂CH₂—PhFF—C=C—PheF—OCHF₃ (Igi)
 Alkyl—Phe—PhFF—C=C—Phe—CF₃ (Igj)
 30 R¹—PhFF—C=C—Phe—OCF₃ (Igk)
 R¹—PhFF—C=C—PheF—OCF₂H (Igl)
 R¹—PhFF—C=C—PheF—CF₃ (Igm)
 R¹—PhFF—C=C—PheF—OCF₃ (Ign)
 R¹—Cyc—PhFF—C=C—PheF—OCF₃ (Igo)

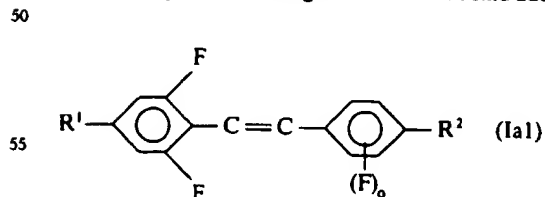
35 Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind diejenigen der Teilformel II



worin

- 45 X¹ und X² jeweils H oder F bedeutet,
 R¹ und R² die in Formel I angegebene Bedeutung haben,
 wobei vorzugsweise R¹ eine Alkyl- oder Alkoxygruppe und R² eine Alkoxygruppe, F, CF₃ oder OCF₃ ist.
 Der Substituent Fluor steht vorzugsweise in o-Stellung zu R².

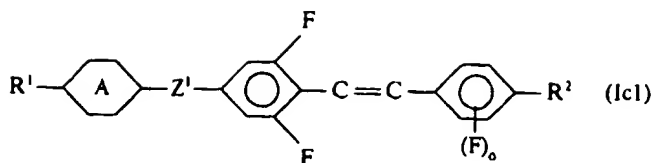
Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind auch diejenigen der Teilformel IIa1



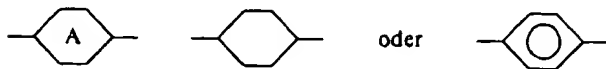
worin

- 60 o 0 oder 1,
 R¹ eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit bis zu 12 C-Atomen in der Alkylgruppe, und
 R² eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit bis zu 12 C-Atomen, F, Cl, CF₃, OCF₃ oder OCF₂H.
 Ferner sind auch die Tolanderivate der Teilformel Ic1 bevorzugt

65

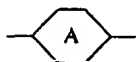


wobei R^1 , R^2 und o die für Formel Ia1 angegebene Bedeutung besitzen, Z' die für Formel I angegebene Bedeutung besitzt, und



bedeutet.

Vorzugsweise ist



eine 1,4-Cyclohexylengruppe, R^2 eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1–7 C-Atomen F oder OCF_3 , R^1 eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1–7 C-Atomen in der Alkylkette und $Z' = \text{CH}_2\text{CH}_2-$ oder eine Einfachbindung.

Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden hergestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

So können die Verbindungen der Formel I hergestellt werden, indem man die entsprechenden Stilbene bromiert und anschließend einer Dehydrohalogenierung unterwirft. Dabei kann man an sich bekannte, hier nicht näher erwähnte Varianten dieser Umsetzung anwenden.

Die Stilbene können hergestellt werden durch Umsetzung eines 4-substituierten Benzaldehyds mit einem entsprechenden Phosphorylid nach Wittig oder durch Umsetzung von einem 4-substituierten Phenylethylen mit einem entsprechenden Brombenzolderivat nach Heck.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der C–C-Dreifachbindung besteht darin, eine Verbindung, die sonst der Formel I entspricht, aber an Stelle der $-\text{C}=\text{C}-$ Bindung eine $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ Gruppe enthält, entweder mit einem anorganischen Säurechlorid umsetzen, und die dann entstandene Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$ in Gegenwart einer Base zu dehydrohalogenieren, oder mit Semicarbazid und Selendioxyd umzusetzen und anschließend in Gegenwart von Methylolithium unter Erwärmen in die Dreifachbindung zu überführen.

Ferner besteht die Möglichkeit, ein entsprechendes Benzolderivat mit Hydrazin und anschließend mit HgO in das Tolan umzuwandeln.

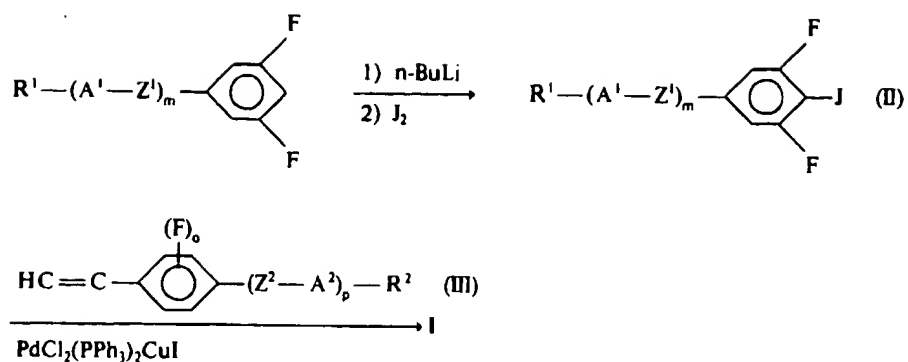
Verbindungen der Formel I können auch hergestellt werden über die Kopplung von Alkynyl-Zink-Verbindungen mit Arylhalogeniden analog dem von A. O. King, E. Negishi, F. J. Villani und A. Silveira in J. Org. Chem. 43 (1978) 358 beschriebenen Verfahren.

Verbindungen der Formel I können auch über die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung (Ann. 279, 319, 327, 332, 1894) hergestellt werden, bei der 1,1-Diaryl-2-halogenethylene umgelagert werden zu Diarylacetylenen in Gegenwart starker Basen.

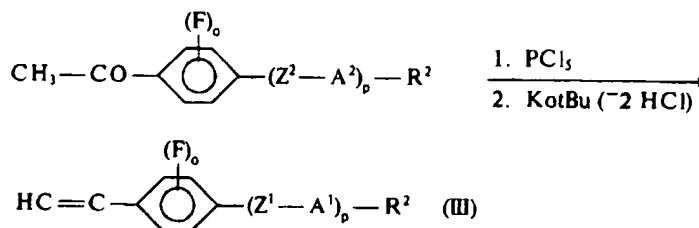
Verbindungen der Formel I können weiterhin hergestellt werden aus 4-substituierten Phenylacetylenen und Arylhalogeniden in Gegenwart eines Palladiumkatalysators, z. B. Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, und Kupfer(I)-jodid (beschrieben in Synthesis (1980) 627 oder Tetrahedron Letters 27 (1986) 1171).

Die erfindungsgemäßen 2,6-Difluortolane werden vorzugsweise nach einem der folgenden Schemata (1–4) hergestellt:

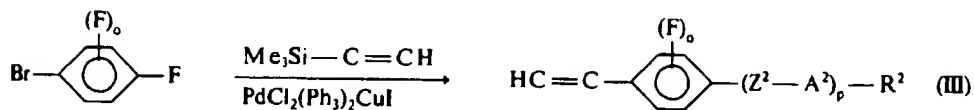
Schema 1



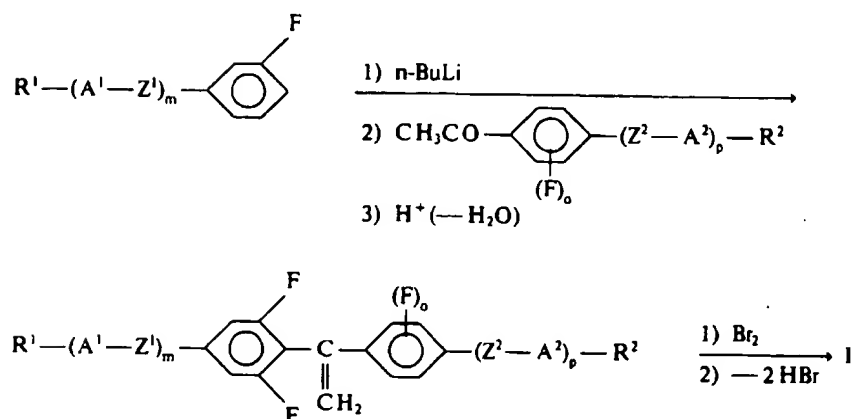
Schema 2



Schema 3

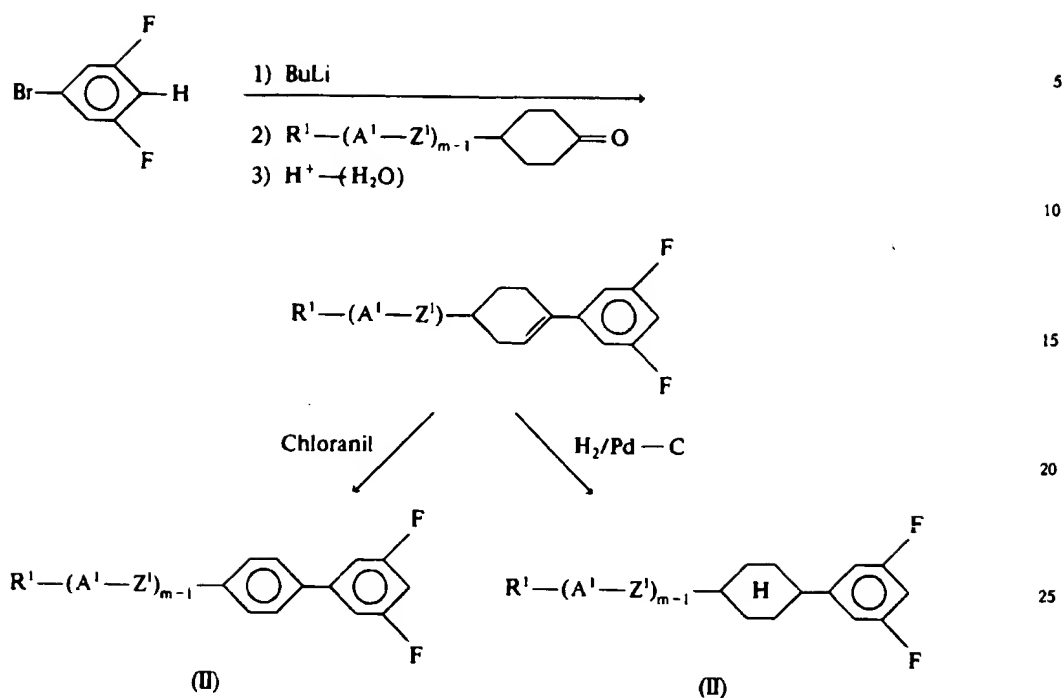


Schema 4

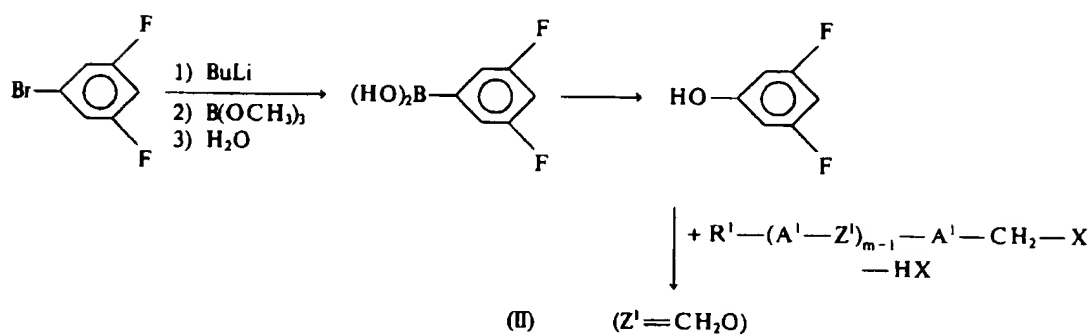


Die Zwischenprodukte der Formel II sind leicht zugänglich nach einem der folgenden Schemata (5—6):

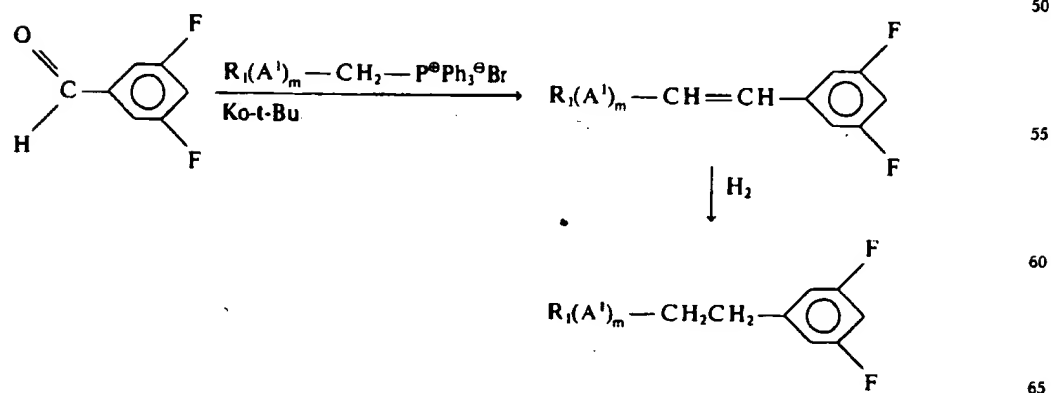
Schema 5



Schema 6



Schema 7

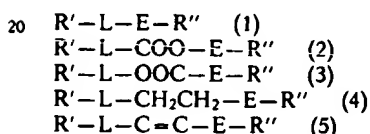


Die Ausgangsmaterialien sind entweder bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen

hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, insbesondere 4 bis 30 Komponenten. Ganz besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäurephenyl- oder cyclohexylester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexylphenylester der Benzoesäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexene, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylphenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenelether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylgruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommender Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:



25 In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus $-Phe-$, $-Cyc-$, $-Phe-Phe-$, $-Phe-Cyc-$, $-Phe-Cyc-$, $-Cyc-Cyc-$, $-Pyr-$, $-Dio-$, $-G-Phe-$ und $-G-Cyc-$ sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenyl, Cyc, trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexenyl, Pyr, Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio, 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeuten.

Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formel 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe $-Phe-Phe-$, $-Phe-Cyc-$, $-Cyc-Cyc-$, $-G-Phe-$ und $-G-Cyc-$, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe $-Phe-Cyc-$, $-Cyc-Cyc-$, $-G-Phe-$ und $-G-Cyc-$.

40 R' und R'' bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Im folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist.

45 In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleinen Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R'' $-F$, $-Cl$, $-NCS$ oder $-(O)CH_3-(k+1)FkCl$, wobei i 0 oder 1 und $k+1$ 1, 2 oder 3 sind; die Verbindungen, in denen R'' diese Bedeutung hat, werden mit den Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bezeichnet. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b, in denen R'' die Bedeutung $-F$, $-Cl$, $-NCS$, $-CF_3$, $-OCHF_2$ oder $-OCF_3$ hat.

50 In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a–5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.

In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R'' $-CN$; diese Untergruppe wird im folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a–5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl.

60 Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. All diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

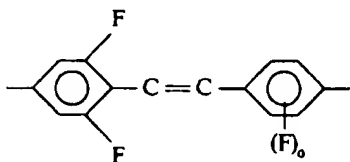
Die erfindungsgemäßen Medien enthalten neben erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen, welche ausgewählt werden aus der Gruppe A und/oder Gruppe B und/oder Gruppe C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an der erfindungsgemäßen Medien sind vorzugsweise

65 Gruppe A: 0 bis 90%, vorzugsweise 20 bis 90%, insbesondere 30 bis 90%
Gruppe B: 0 bis 80%, vorzugsweise 10 bis 80%, insbesondere 10 bis 65%
Gruppe C: 0 bis 80%, vorzugsweise 5 bis 80%, insbesondere 5 bis 50%

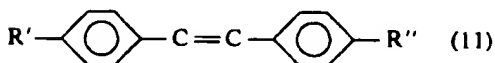
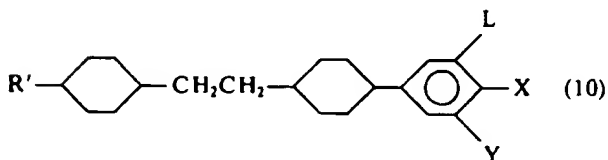
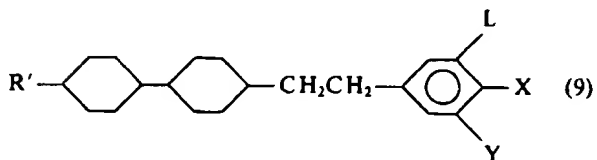
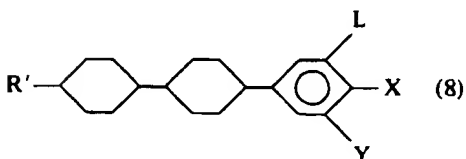
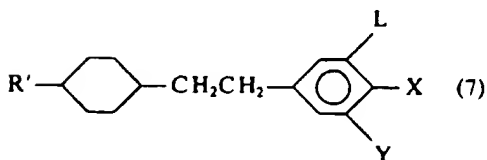
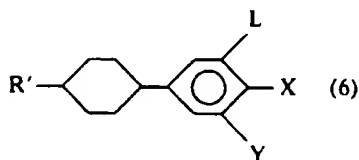
wobei die Summe der Massenanteile der in den jeweiligen erfindungsgemäßen Medien enthaltenen Verbindungen aus den Gruppen A und/oder B und/oder C vorzugsweise 5%–90% und insbesondere 10% bis 90% beträgt.

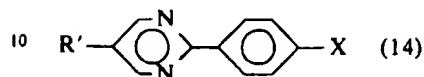
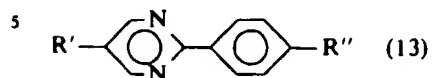
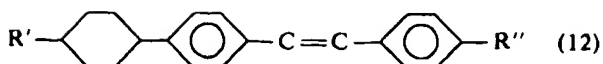
Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40%, insbesondere vorzugsweise 5 bis 30% an erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40%, insbesondere 45 bis 90% an erfindungsgemäßen Verbindungen. Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen.

Die bevorzugten flüssigkristallinen Phasen für höherverdrillte Zellen und Aktiv-Matrix-Displays weisen vorzugsweise neben einer, zwei oder mehrere Verbindungen mit dem Strukturelement



insbesondere eine, zwei oder mehrere Verbindungen der Formel I, vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine, zwei oder mehrere der nachgenannten Verbindungen der Formeln 6 bis 14





In den Formeln 6 bis 14 bedeuten R' und R'' vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy mit bis zu 8 C-Atomen, X bedeutet F, Cl, CF₃, OCF₃ oder OCF₂H, vorzugsweise F oder OCF₃, L und Y sind jeweils unabhängig H oder F.

Bei besonders bevorzugten Verbindungen der Formeln 6—12 und 14 bedeuten L, Y und X Fluor.

Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben. Beispielsweise können Leitsalze, vorzugsweise Ethyl-dimethyl-dodecyl-ammonium-4-hexyloxybenzoat, Tetrabutylammonium-tetraphenylboranat oder Komplexsalze von Kronenethern (vgl. z. B. I. Haller et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. Band 24, Seiten 249—258 (1973)) zur Verbesserung der Leitfähigkeit, dichroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden. Derartige Substanzen sind z. B. in den DE-OS 22 09 127, 22 40 864, 23 21 632, 23 38 281, 24 50 088, 26 37 430, 28 53 728 und 29 02 177 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Medien für STN-Anzeigeelemente enthalten vorzugsweise mindestens 7% von Verbindungen der Formel I, insbesondere bevorzugt 7 bis 30% von Verbindungen der Formel I.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent; alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

"Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt Wasser hinzu, extrahiert mit Methylenchlorid, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Kristallisation und/oder Chromatographie.

F. bedeutet Schmelzpunkt und K. bedeutet Klärpunkt.

Beispiel 1

A 1-(4-Pentyl-2,6-difluorphenyl)-1-(4-ethoxyphenyl)-ethen

Zu einem Gemisch aus 0,129 mol 3,5-Difluor-n-pentylbenzol (hergestellt aus 3,5-Difluorbrombenzol durch Umsetzung mit n-Butyllithium und Jodpentafluor) und 114 ml THF werden bei -70°C 78,7 ml einer 1,65 molaren Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan gegeben und 30 Minuten gerührt.

Anschließend wird ein Gemisch aus 0,129 mol 4-Ethoxyacetophenon und 39,5 ml THF tropfenweise hinzugegeben. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird eine gesättigte NH₄Cl-Lösung hinzugegeben. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase mit Methyl-tert.-butylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedampft. Das ungereinigte Produkt wird in 150 ml Toluol aufgenommen und mit 4 g p-Toluolsulfonsäure versetzt und am Wasserabscheider 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach Waschen mit 3mal 500 ml Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat wird die organische Phase im Vakuum eingengt. Das so erhaltene Zwischenprodukt wird ohne weitere Aufreinigung weiterverarbeitet.

B 4-Pentyl-2,6-difluor-4'-ethoxytolan

Zu einem Gemisch aus 0,09 mol 1A und 137 ml Essigsäureethylester werden bei 5°C 0,09 ml Brom getropft. Anschließend werden 12,6 ml Triethylamin hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser gewaschen, die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird getrocknet über Magnesiumsulfat und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird in 50 ml THF aufgenommen und bei -50°C zu einer gekühlten Lösung von Lithiumdiisopropylamid (hergestellt aus 68,5 ml einer 1,65molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan und 15,5 ml Diisopropylamin in 50 ml THF) gegeben. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird 20 Stunden gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus Methanol erhält man das 2,6-Difluortolan 1B, K 53 N 56 I.

Analog werden hergestellt

- 4-Pentyl-2,6-difluor-4'-propoxytolan
- 4-Pentyl-2,6-difluor-4'-butoxytolan
- 4-Pentyl-2,6-difluor-4'-pentyloxytolan
- 4-Pentyl-2,6-difluor-4'-hexyloxytolan
- 4-Pentyl-2,6-difluor-4'-heptyloxytolan

- 4-Propyl-2,6-difluor-4'-ethoxytolan
- 4-Propyl-2,6-difluor-4'-butoxytolan

| | |
|--|----|
| 4-Propyl-2,6-difluor-4'-ethyltolan | |
| 4-Propyl-2,6-difluor-4'-propyltolan | |
| 4-Propyl-2,6-difluor-4'-butyltolan | |
| 4-Propyl-2,6-difluor-4'-pentyltolan | |
| 4-Ethoxy-2,6-difluor-4'-ethyltolan | 5 |
| 4-Ethoxy-2,6-difluor-4'-propyltolan | |
| 4-Ethoxy-2,6-difluor-4'-butyltolan | |
| 4-Ethoxy-2,6-difluor-4'-pentyltolan, K 61 N (48) I | |
| 4-Ethoxy-2,6-difluor-4'-hexyltolan | 10 |
| 4-Ethoxy-2,6-difluor-4'-heptyltolan | |
| 4-Butoxy-2,6-difluor-4'-ethyltolan | |
| 4-Butoxy-2,6-difluor-4'-propyltolan | |
| 4-Butoxy-2,6-difluor-4'-butyltolan | 15 |
| 4-Butoxy-2,6-difluor-4'-pentyltolan | |
| 4-Ethoxy-2,6-difluor-4'-ethoxytolan | |
| 4-Ethoxy-2,6-difluor-4'-propoxytolan | |
| 4-Ethoxy-2,6-difluor-4'-butoxytolan | 20 |
| 4-Ethoxy-2,6-difluor-4'-pentyloxytolan | |

Beispiel 2

4-Ethoxy-2,6,4'-trifluortolan

Zu einem Gemisch aus 50 mmol 4-Ethoxy-2,6-difluorjodbenzol (hergestellt aus 3-Ethoxy-1,5-difluorbenzol mit n-Butyllithium und Jod), 45 mmol 4-Fluorphenylacetylen (herstellbar z. B. nach Smith et al., Am. Soc. 63 (1941) 1175) und 22 ml Piperidin gibt man bei Raumtemperatur 2 mmol Tetra-(triphenylphosphin)-palladium, 4 mmol Triphenylphosphin und 1 mmol Kupfer(I)-jodid und rührt 12 Stunden bei Raumtemperatur. Nach beendeter Reaktion wird die Suspension filtriert und das Filtrat eingedampft. Nach Reinigung durch Chromatographie und/oder Kristallisation erhält man das 2,6-Difluortolan, K 99 I.

Analog werden hergestellt

| | |
|--|----|
| 4-Propoxy-2,6,4'-trifluortolan | 35 |
| 4-Butoxy-2,6,4'-trifluortolan | |
| 4-Pentyloxy-2,6,4'-trifluortolan | |
| 4-Propyl-2,6,4'-trifluortolan | |
| 4-Ethyl-2,6,4'-trifluortolan | |
| 4-Butyl-2,6,4'-trifluortolan | 40 |
| 4-Pentyl-2,6,4'-trifluortolan | |
| 4-Ethoxy-2,6-difluor-4'-trifluormethoxytolan | |
| 4-Propoxy-2,6-difluor-4'-trifluormethoxytolan | |
| 4-Butoxy-2,6-difluor-4'-trifluormethoxytolan | 45 |
| 4-Ethyl-2,6-difluor-4'-trifluormethoxytolan | |
| 4-Propyl-2,6-difluor-4'-trifluormethoxytolan | |
| 4-Butyl-2,6-difluor-4'-trifluormethoxytolan | |
| 4-Pentyl-2,6-difluor-4'-trifluormethoxytolan | |
| 4-Ethoxy-2,6-difluor-4'-chlortolan | 50 |
| 4-Propoxy-2,6-difluor-4'-chlortolan | |
| 4-Butoxy-2,6-difluor-4'-chlortolan | |
| 4-Pentyloxy-2,6-difluor-4'-chlortolan | |
| 4-Ethyl-2,6-difluor-4'-chlortolan | 55 |
| 4-Propyl-2,6-difluor-4'-chlortolan | |
| 4-Butyl-2,6-difluor-4'-chlortolan | |
| 4-Pentyl-2,6-difluor-4'-chlortolan | |
| 4-Ethyl-2',6'-difluor-4'-(trans-4-ethylcyclohexyl)-tolan | 60 |
| 4-Ethyl-2',6'-difluor-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-tolan | |
| 4-Ethyl-2',6'-difluor-4'-(trans-4-butylcyclohexyl)-tolan | |
| 4-Ethyl-2',6'-difluor-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-tolan | |
| 4-Ethyl-2',6'-difluor-4'-(trans-4-hexylcyclohexyl)-tolan | |
| 4-Ethyl-2',6'-difluor-4'-(trans-4-heptylcyclohexyl)-tolan | 65 |
| 4-Propyl-2',6'-difluor-4'-(trans-4-ethylcyclohexyl)-tolan | |
| 4-Propyl-2',6'-difluor-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-tolan | |

- 4-Propyl-2',6'-difluor-4'-(trans-4-butylcyclohexyl)-tolan
 4-Propyl-2',6'-difluor-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-tolan
 4-Propyl-2',6'-difluor-4'-(trans-4-hexylcyclohexyl)-tolan
 4-Propyl-2',6'-difluor-4'-(trans-4-heptylcyclohexyl)-tolan
- 5 4-Butyl-2',6'-difluor-4'-(trans-4-ethylcyclohexyl)-tolan
 4-Butyl-2',6'-difluor-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-tolan
 4-Butyl-2',6'-difluor-4'-(trans-4-butylcyclohexyl)-tolan
 4-Butyl-2',6'-difluor-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-tolan
- 10 4-Butyl-2',6'-difluor-4'-(trans-4-hexylcyclohexyl)-tolan
 4-Butyl-2',6'-difluor-4'-(trans-4-heptylcyclohexyl)-tolan
- 4-Pentyl-2',6'-difluor-4'-(trans-ethylcyclohexyl)-tolan
 4-Pentyl-2',6'-difluor-4'-(trans-propylcyclohexyl)-tolan, K 53 N 181 I
 15 4-Pentyl-2',6'-difluor-4'-(trans-butylcyclohexyl)-tolan
 4-Pentyl-2',6'-difluor-4'-(trans-pentylcyclohexyl)-tolan
 4-Pentyl-2',6'-difluor-4'-(trans-hexylcyclohexyl)-tolan
 4-Pentyl-2',6'-difluor-4'-(trans-heptylcyclohexyl)-tolan
- 20 4-Methoxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-tolan
- 4-Propyloxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-tolan
 4-Butyloxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-tolan
 4-Pentyloxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-tolan
- 25 4-Methoxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-methylcyclohexyl)-tolan
 4-Ethoxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-methylcyclohexyl)-tolan
 4-Propyloxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-methylcyclohexyl)-tolan
 4-Butyloxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-methylcyclohexyl)-tolan
- 30 4-Pentyloxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-methylcyclohexyl)-tolan
- 4-Methoxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-ethylcyclohexyl)-tolan
 4-Ethoxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-ethylcyclohexyl)-tolan
 4-Propyloxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-ethylcyclohexyl)-tolan
- 35 4-Butyloxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-ethylcyclohexyl)-tolan
 4-Pentyloxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-ethylcyclohexyl)-tolan
- 4-Methoxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-butylcyclohexyl)-tolan
 4-Ethoxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-butylcyclohexyl)-tolan
- 40 4-Propyloxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-butylcyclohexyl)-tolan
 4-Butyloxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-butylcyclohexyl)-tolan
 4-Pentyloxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-butylcyclohexyl)-tolan
- 4-Methoxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-tolan
 45 4-Ethoxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-tolan
 4-Propyloxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-tolan
 4-Butyloxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-tolan
 4-Pentyloxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-tolan
- 50 4-Methoxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-heptylcyclohexyl)-tolan
 4-Ethoxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-heptylcyclohexyl)-tolan
 4-Propyloxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-heptylcyclohexyl)-tolan
 4-Butyloxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-heptylcyclohexyl)-tolan
 4-Pentyloxy-2',6'-difluor-4'-(trans-4-heptylcyclohexyl)-tolan
- 55 4-Methoxy-2',6'-difluor-4'-[2-(trans-4-methylcyclohexyl)-ethyl]-tolan
 4-Ethoxy-2',6'-difluor-4'-[2-(trans-4-methylcyclohexyl)-ethyl]-tolan
 4-Propyloxy-2',6'-difluor-4'-[2-(trans-4-methylcyclohexyl)-ethyl]-tolan
 4-Butyloxy-2',6'-difluor-4'-[2-(trans-4-methylcyclohexyl)-ethyl]-tolan
- 60 4-Pentyloxy-2',6'-difluor-4'-[2-(trans-4-methylcyclohexyl)-ethyl]-tolan
- 4-Methoxy-2',6'-difluor-4'-[2-(trans-4-ethylcyclohexyl)-ethyl]-tolan
 4-Ethoxy-2',6'-difluor-4'-[2-(trans-4-ethylcyclohexyl)-ethyl]-tolan
 4-Propyloxy-2',6'-difluor-4'-[2-(trans-4-ethylcyclohexyl)-ethyl]-tolan
- 65 4-Butyloxy-2',6'-difluor-4'-[2-(trans-4-ethylcyclohexyl)-ethyl]-tolan
 4-Pentyloxy-2',6'-difluor-4'-[2-(trans-4-ethylcyclohexyl)-ethyl]-tolan
- 4-Methoxy-2',6'-difluor-4'-[2-(trans-4-propylcyclohexyl)-ethyl]-tolan

| | |
|---|----|
| 4-Ethoxy-2',6'-difluor-4'-[2-(trans-4-propylcyclohexyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Propyloxy-2',6'-difluor-4'-[2-(trans-4-propylcyclohexyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Butyloxy-2',6'-difluor-4'-[2-(trans-4-propylcyclohexyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Pentyloxy-2',6'-difluor-4'-[2-(trans-4-propylcyclohexyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Ethyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-ethylphenyl)-ethyl]-tolan | 5 |
| 4-Ethyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-propylphenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Ethyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-butylphenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Ethyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-pentylphenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Ethyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-hexylphenyl)-ethyl]-tolan | 10 |
| 4-Ethyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-heptylphenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Propyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-ethylphenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Propyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-propylphenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Propyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-butylphenyl)-ethyl]-tolan | 15 |
| 4-Propyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-pentylphenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Propyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-hexylphenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Propyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-heptylphenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Pentyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-ethylphenyl)-ethyl]-tolan | 20 |
| 4-Pentyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-propylphenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Pentyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-butylphenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Pentyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-pentylphenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Pentyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-hexylphenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Pentyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-heptylphenyl)-ethyl]-tolan | 25 |
| 4-Pentyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-ethoxyphenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Pentyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-propoxyphenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Pentyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-butyloxyphenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Pentyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-pentyloxyphenyl)-ethyl]-tolan | 30 |
| 4-Pentyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-hexyloxyphenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Pentyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-heptyloxyphenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Ethyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-fluorophenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Propyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-fluorophenyl)-ethyl]-tolan | 35 |
| 4-Butyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-fluorophenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Pentyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-fluorophenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Hexyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-fluorophenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Heptyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-fluorophenyl)-ethyl]-tolan | 40 |
| 4-Ethyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-trifluormethoxyphenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Propyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-trifluormethoxyphenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Butyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-trifluormethoxyphenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Pentyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-trifluormethoxyphenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Hexyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-trifluormethoxyphenyl)-ethyl]-tolan | 45 |
| 4-Heptyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-trifluormethoxyphenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Octyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-trifluormethoxyphenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Ethyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-chlorophenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Propyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-chlorophenyl)-ethyl]-tolan | 50 |
| 4-Butyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-chlorophenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Pentyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-chlorophenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Hexyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-chlorophenyl)-ethyl]-tolan | |
| 4-Heptyl-2',6'-difluor-4'-[2-(4-chlorophenyl)-ethyl]-tolan | 55 |
| 4,2',6'-Trifluor-4'-(4-methylphenyl)-tolan | |
| 4,2',6'-Trifluor-4'-(4-ethylphenyl)-tolan | |
| 4,2',6'-Trifluor-4'-(4-propylphenyl)-tolan | |
| 4,2',6'-Trifluor-4'-(4-butylphenyl)-tolan | |
| 4,2',6'-Trifluor-4'-(4-pentylphenyl)-tolan | 60 |
| 4,2',6'-Trifluor-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-tolan | |
| 4,2',6'-Trifluor-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-tolan | |
| 4,2',6'-Trifluor-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-tolan, K 75 N 151 I | |
| 4,2',6'-Trifluor-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-tolan | 65 |
| 4,2',6'-Trifluor-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-tolan | |
| 4,2',6'-Trifluor-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-tolan | |

4,2',6'-Trifluor-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-tolan
 4,2',6'-Trifluor-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-tolan
 4,2',6'-Trifluor-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-tolan
 4,2',6'-Trifluor-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-tolan

- 5 4-Trifluormethoxy-2',6'-difluor-(4-methylphenyl)-tolan
 4-Trifluormethoxy-2',6'-difluor-(4-ethylphenyl)-tolan
 4-Trifluormethoxy-2',6'-difluor-(4-propylphenyl)-tolan
 4-Trifluormethoxy-2',6'-difluor-(4-butylphenyl)-tolan
 10 4-Trifluormethoxy-2',6'-difluor-(4-pentylphenyl)-tolan
- 4-Trifluormethoxy-2',6'-difluor-(4-methylphenyl)-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-2',6'-difluor-(4-ethylphenyl)-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-2',6'-difluor-(4-propylphenyl)-2',6'-difluortolan
 15 4-Trifluormethoxy-2',6'-difluor-(4-butylphenyl)-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-2',6'-difluor-(4-pentylphenyl)-2',6'-difluortolan
- 4-Methoxy-4'-(2-methyl-1,3-dioxan-5-yl)-2',6'-difluortolan
 4-Ethoxy-4'-(2-methyl-1,3-dioxan-5-yl)-2',6'-difluortolan
 20 4-Propyloxy-4'-(2-methyl-1,3-dioxan-5-yl)-2',6'-difluortolan
 4-Butyloxy-4'-(2-methyl-1,3-dioxan-5-yl)-2',6'-difluortolan
 4-Pentyloxy-4'-(2-methyl-1,3-dioxan-5-yl)-2',6'-difluortolan
- 4-Methoxy-4'-(2-ethyl-1,3-dioxan-5-yl)-2',6'-difluortolan
 25 4-Ethoxy-4'-(2-ethyl-1,3-dioxan-5-yl)-2',6'-difluortolan
 4-Propyloxy-4'-(2-ethyl-1,3-dioxan-5-yl)-2',6'-difluortolan
 4-Butyloxy-4'-(2-ethyl-1,3-dioxan-5-yl)-2',6'-difluortolan
 4-Pentyloxy-4'-(2-ethyl-1,3-dioxan-5-yl)-2',6'-difluortolan
- 30 4-Methoxy-4'-(2-propyl-1,3-dioxan-5-yl)-2',6'-difluortolan
 4-Ethoxy-4'-(2-propyl-1,3-dioxan-5-yl)-2',6'-difluortolan
 4-Propyloxy-4'-(2-propyl-1,3-dioxan-5-yl)-2',6'-difluortolan
 4-Butyloxy-4'-(2-propyl-1,3-dioxan-5-yl)-2',6'-difluortolan
 4-Pentyloxy-4'-(2-propyl-1,3-dioxan-5-yl)-2',6'-difluortolan
- 35 4-(4-Methylphenyl)-4'-(trans-4-methylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan
 4-(4-Ethylphenyl)-4'-(trans-4-methylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan
 4-(4-Propylphenyl)-4'-(trans-4-methylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan
 4-(4-Butylphenyl)-4'-(trans-4-methylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan
 40 4-(4-Pentylphenyl)-4'-(trans-4-methylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan
- 4-(4-Methylphenyl)-4'-(trans-4-ethylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan
 4-(4-Ethylphenyl)-4'-(trans-4-ethylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan
 4-(4-Propylphenyl)-4'-(trans-4-ethylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan
 45 4-(4-Butylphenyl)-4'-(trans-4-ethylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan
 4-(4-Pentylphenyl)-4'-(trans-4-ethylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan
- 4-(4-Methylphenyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan
 4-(4-Ethylphenyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan
 50 4-(4-Propylphenyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan
 4-(4-Butylphenyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan
 4-(4-Pentylphenyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan
- 4-(4-Methylphenyl)-4'-(trans-4-butylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan
 55 4-(4-Ethylphenyl)-4'-(trans-4-butylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan
 4-(4-Propylphenyl)-4'-(trans-4-butylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan
 4-(4-Butylphenyl)-4'-(trans-4-butylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan
 4-(4-Pentylphenyl)-4'-(trans-4-butylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan.

Beispiel 3

Ein Gemisch aus 0,02 m 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2,6-difluorphenylacetylen, 0,02 m 4-Trifluormethoxyiodbenzol und 50 ml Triethylamin wird bei Raumtemperatur mit 0,4 mmol Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid und 0,2 mmol CuI versetzt. Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur, verdünnt dann das Reaktionsgemisch mit 100 ml Methyl-tert.-butylether, saugt ab und dampft die Lösung ein. Nach Reinigung durch Chromatographie und/oder Kristallisation erhält man 4-Trifluormethoxy-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan.

Analog werden hergestellt:

4-Trifluormethoxy-4'-(trans-4-ethylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-(trans-4-butylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-(trans-4-hexylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-(trans-4-heptylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-(trans-4-octylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan

4-Trifluormethoxy-4'-ethyl-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-propyl-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-butyl-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-pentyl-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-hexyl-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-heptyl-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-octyl-2',6'-difluortolan

4-Trifluormethoxy-4'-ethoxy-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-propoxy-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-butoxy-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-pentyloxy-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-hexyloxy-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-heptyloxy-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-octyloxy-2',6'-difluortolan

4-Trifluormethoxy-4'-(4-ethylphenyl)-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-(4-propylphenyl)-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-(4-butylphenyl)-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-(4-pentylphenyl)-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-(4-hexylphenyl)-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-(4-heptylphenyl)-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-(4-octylphenyl)-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-(4-ethoxyphenyl)-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-(4-propoxyphenyl)-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-(4-butoxyphenyl)-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-(4-pentyloxyphenyl)-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-(4-hexyloxyphenyl)-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-(4-heptyloxyphenyl)-2',6'-difluortolan
 4-Trifluormethoxy-4'-(4-octyloxyphenyl)-2',6'-difluortolan

Beispiel A

Man stellt ein flüssigkristallines Medium her, bestehend aus

20% p-trans-4-Pentylcyclohexyl-benzonitril,
 18% p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzonitril,
 20% trans-1-p-Ethoxyphenyl-4-propylcyclohexan,
 18% trans-1-p-Ethoxyphenyl-4-propylcyclohexan,
 8% 4-Methoxy-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan,
 8% 4-Ethoxy-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan und
 8% 4-Propyloxy-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan

Beispiel B

Man stellt ein flüssigkristallines Medium her, bestehend aus

10% 4-Ethyl-4'-cyanbiphenyl,
 10% 4-Propyl-4'-cyanbiphenyl,
 10% 4-Butyl-4'-cyanbiphenyl,
 15% 4-Pentyl-4'-cyanbiphenyl,
 15% 4-Hexyl-4'-cyanbiphenyl,
 16% trans-1-p-Methoxyphenyl-4-propylcyclohexan,
 8% 4-Methoxy-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan,
 8% 4-Ethoxy-4'-2',6'-difluortolan, und
 8% 4-Propyloxy-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan

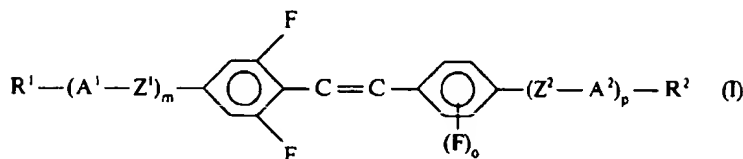
Beispiel C

Man stellt ein flüssigkristallines Medium her, bestehend aus

- 10% p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzonitril,
 18% trans-1-p-Methoxyphenyl-4-propylcyclohexan,
 15% trans-1-p-Ethoxyphenyl-4-propylcyclohexan,
 8% 4-Fluor-4'-heptyloxy-tolan,
 5 4% 4-Methoxy-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan,
 3% 4-Ethoxy-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan,
 5% 4-Propyloxy-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan,
 12% 4-Ethyl-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan,
 12% 4-Ethyl-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-2',6'-difluortolan,
 10 4% 4,4'-Bis-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
 5% 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl und
 4% 4,4'-Bis-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl

Patentansprüche

1. 2,6-Difluortolane der Formel I



wobei

R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander Alkyl- oder Alkenyl mit jeweils bis zu 18 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{CO}-$ ersetzt sein können, einer der Reste R^1 und R^2 auch F, Cl, CN, CF_3 , OCF_3 oder OCF_2H ,

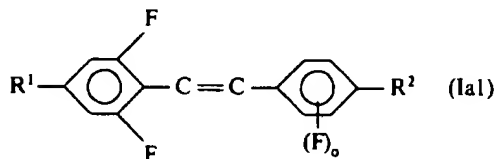
A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander 1,4-Cyclohexylen, 1,4-Phenylen, 2- oder 3-Fluor-1,4-phenylen, 2,3-Difluor-1,4-phenylen, 2,6-Difluorphenylen, 3,5-Difluorphenylen, Dioxan-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder Pyrimidin-2,5-diyl,

Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{C}=\text{C}-$ oder eine Einfachbindung,

m und p jeweils 0, 1 oder 2

o 0, 1 oder 2 bedeuten.

2. 2,6-Difluortolane nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel Ia1



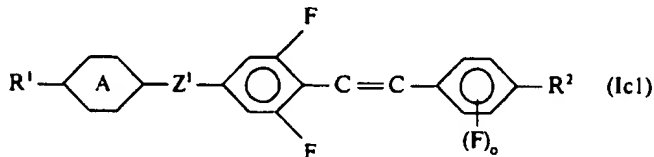
worin

o die oben angegebene Bedeutung besitzt und

R^1 Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 12 C-Atomen und

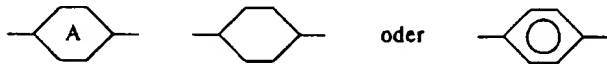
R^2 Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 12 C-Atomen, F, Cl, CF_3 , OCF_3 oder OCF_2H bedeuten.

3. 2,6-Difluortolane nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel Ic1



wobei

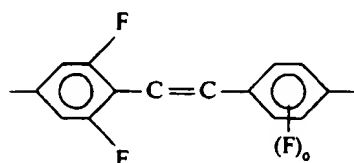
R^1 , R^2 und o die in Anspruch 2 gegebene Bedeutung besitzen und



bedeutet.

4. Verwendung der 2,6-Difluortolane der Formel I nach Anspruch 1 als Komponenten flüssigkristalliner Medien für elektrooptische Anzeigen.

5. Flüssigkristallines Medium für elektrooptische Anzeigen mit mindestens zwei Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Komponente eine Gruppe der Formel,



worin o 0, 1 oder 2 bedeutet, als Strukturelement aufweist.

6. Flüssigkristallines Medium nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Komponente ein 2,6-Difluortolan der Formel I nach Anspruch 1 ist.

7. Elektrooptische Anzeige auf der Basis einer Flüssigkristallzelle, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallzelle ein Medium nach Anspruch 5 oder 6 enthält.

— Leerseite —